Über

α-Isobutylaethylenpyridin

und

α-Isobutylaethylpiperidin

und seine Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARL-UNIVERSITÄT TÜBINGEN

VORGELEGT VON

OSCAR GOLDSCHMIDT

AUS

GOTHA IN THÜRINGEN.

BRESLAU

DRUCK VON EDUARD TREWENDT

1897.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

Der Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1893 und Wintersemester 1893/94 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. A. Ladenburg meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0105

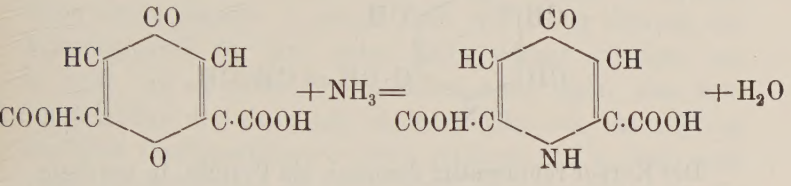
Die letzten Jahrzehnte lassen einen Aufschwung in den Forschungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften erkennen, der alle bisherigen Entdeckungen auf diesem Gebiete tief in den Schatten stellt, wenn auch die Leistungen früherer Perioden als die Grundlage für das Streben unserer Zeit wohl zu schätzen sind. In welch' glänzender Weise sind nicht in neuester Zeit die rein wissenschaftlichen Versuche auf dem Arbeitsfelde der Elektricität zum Wohle der Menschheit in den Grossbetrieb übertragen worden! Welche Fülle von Arbeitskraft wird nicht durch die fortschreitende Ergründung dieser Naturkraft gespart! Ich erinnere nur an die in Bewegung umgesetzte Kraft der Dynamoelektricität im Betriebe der Industrie, des Bergbaus und Hüttenwesens, der elektrischen Bahnen etc. Wie viele Errungenschaften lassen sich aber auf diesem fruchtbaren Arbeitsfelde noch vermuten? Würdig zur Seite dieser reichen Erfolge auf dem Gebiete der Physik stehen die Forschungen der Chemie. Hier bezeichnen die letzten Jahrzehnte geradezu einen neuen Abschnitt der Geschichte dieser Wissenschaft. Während man noch bis in den Anfang dieses Jahrhunderts hinein den synthetischen Aufbau organischer Substanzen für unmöglich hielt, sind seit der künstlichen Darstellung des Harnstoffs von Wöhler (1828) eine unendliche Reihe von Kohlenstoffverbindungen dargestellt worden. Nichtsdestoweniger scheiterten bis in die neueste Zeit hinein alle Bemühungen, die Vertreter einiger, und gerade die der wichtigsten Körper-

klassen künstlich zu erzeugen. Ist es nun menschlichem Denken auch noch nicht gelungen, die Eiweissgruppe, Harze etc. zu erschliessen, so gelang es doch Fischer und Ladenburg mit der Erforschung der chemischen Constitution des Zuckers [1]), sowie des Piperidins [2]) und Coniins [3]) auch deren Aufbau auszuführen. Nachdem bisher auf diesem Gebiete alle Kraft erlahmte, kann man mit voller Berechtigung die Synthese dieser Stoffe als eine neue Epoche in der Entwickelungsgeschichte der Chemie bezeichnen. Wenn auch diese bedeutenden Fortschritte in neuester Zeit nicht zum geringen Theil auf Vervollkommnung der Apparate und Verbesserung der Arbeitsmethoden zurückzuführen sind, so liegt doch wohl der Schwerpunkt darin, dass heute in den Untersuchungen eine bewunderungswürdige Genauigkeit und ein bestimmtes System liegt, nach welchem man jeder Synthese eine exakte Erforschung der chemischen Constitutionsformel vorangehen lässt. Diese beiden Momente beherrschen in unserer Zeit sämmtliche Gebiete der Chemie.

Was nun das Gebiet der Alkaloïde anbetrifft, welchem sich vorliegende Arbeit einreiht, so sind trotz rastloser Arbeit zahlreicher Forscher doch verhältnissmässig nur wenige bis zur vollständigen Aufklärung ihrer Constitution gediehen. Die Versuche, welche nach dieser Richtung hin ausgeführt worden sind, beruhen meist auf dem Abbau des Moleküls, d. h. man unterwarf das Alkaloïd den verschiedenartigsten Spaltungen oder stellte Anlagerungsprodukte dar und schloss aus den erhaltenen Reaktionsprodukten auf die Struktur des Alkaloïd-Moleküls. Eine Erschliessung sämmtlicher Alkaloïde dürfte wohl aber erst in Aussicht gestellt werden, wenn man in der Lage sein wird, nicht nur die Endprodukte des Stoffwechsels der Pflanze, sondern auch dessen einzelne Zwischenprodukte fassbar in die Hände zu bekommen. Zuweilen finden sich solche, wenn auch für die vollständige Aufklärung des

[1]) Fischer, Ber. 20, 1088.
[2]) Ladenburg, Ber. 18. 3100b.
[3]) Ladenburg, Ber. 19. 2578b.

Alkaloïds noch bei weitem nicht ausreichende Stoffe im Pflanzenkörper vor. So kommt im Schöllkraut (Chelidonium maius) neben dem Alkaloïd Chelidonin auch Chelidonsäure vor, zweifellos eine Vorstufe des ersteren. Die Chelidonsäure stellt ein Pyronderivat dar, welches nach Lerch[1]) und Lietzenmayer[2]) mit Ammoniak in eine Oxypyridindicarbonsäure übergeht:

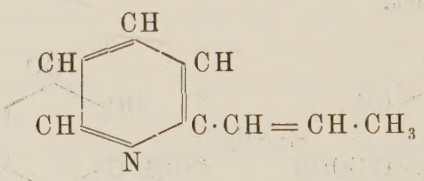


Da nun die Vorbedingungen für diese Reaktion in der Pflanze, welche Stickstoff in Form von Ammonsalzen aus dem Boden aufnimmt, vorhanden sind, so kann man wohl mit Berechtigung den Schluss daraus ziehen, dass die Chelidonsäure ein Zwischenprodukt des Stoffwechsels sei. Hierzu kommt der Umstand, dass auch andere Pyroncarbonsäuren, wie die im Opium enthaltene Meconsäure, in der Natur mit Alkaloïden zusammen vorkommen. Dies lässt den Gedanken als naheliegend erscheinen, dass derartige Umwandlungen von Pyron- in Pyridinderivate nicht selten bei der Entstehung der Alkaloïde eine wesentliche Rolle spielen. Die einfacheren, sauerstofffreien Basen wurden zum Teil durch die Arbeiten von Königs, Hofmann und Wischnegradsky aufgeklärt. Die Meisterschaft auf diesem Gebiete gebührt indessen Ladenburg, der zunächst durch Reduction des Pyridins die Synthese des Piperidins, eines Spaltungsproduktes des im Pfeffer enthaltenen Piperins bewerkstelligte, dann aber mit der Herstellung des Coniins, des Alkaloïds des Schierlings (Conium maculatum), die erste Synthese eines Alkaloïds ausführte. Da letzt' genannter Versuch für vorliegende Arbeit die

[1]) Monatshefte V. 367.
[2]) Inaug.-Diss. Erlangen 1878.

Grundlage bildet, möge derselbe nachstehend beschrieben werden:

Ladenburg[1]) liess Paraldehyd auf α-Picolin bei etwa 250° einwirken, wobei unter Austritt von einem Molekül Wasser ein Condensationsprodukt resultirte, dessen Constitution folgende Formel darstellt:

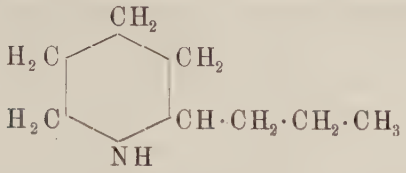


Der Körper repräsentirt demnach ein Pyridin, in welchem ein in α-Stellung befindliches Wasserstoffatom durch die Allylgruppe substituirt ist. Wurde nun dieser Körper in der Wärme mittelst Natrium und absolutem Alkohol reducirt, so lagerten sich, unter Lösung der doppelten Bindung im Kern, wie in der Seitenkette 8 Atome Wasserstoff an, und es entstand auf diese Weise, und zwar mit quantitativer Ausbeute, α-Propylpiperidin, ein Präparat, welches sich von dem die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ablenkenden Pflanzenalkaloïd Coniin nur durch seine optische Inactivität unterschied. Um nun diesen Körper in seine optisch aktiven Componenten zu spalten, bediente sich Ladenburg zunächst des bekannten Schimmelpilzes, Penicillium glaucum. Die Versuche waren indessen ohne Erfolg. Um so fruchtbringender erwies sich dagegen die Spaltung mittelst fractionirter Krystallisation des rechts-weinsauren Salzes. Hierbei gelang es Ladenburg, das Rechts-Coniin zu isoliren. Das Links-Coniin gewann derselbe aus den Mutterlaugen des Rechts-Coniin-Jodcadmiumsalzes. Sowohl die chemischen, wie die physiologischen Prüfungen der erst erwähnten Base ergaben die vollständige Identität derselben mit dem im Schierling sich vorfindenden Alkaloïde.

---

[1]) Ber. 19, 439 und 2578.

Die Base ist demnach, wie folgt, zusammengesetzt:



Waren auch derartige Condensationsprodukte vorher schon einige bekannt, so wurde doch erst dieser Versuch der Ausgangspunkt für eine ganze Reihe solcher Arbeiten, um so mehr, als derselbe den Gedanken nahe legte, dass man durch Abbau des einen oder anderen Alkaloïds vielleicht zu ähnlichen Condensationsprodukten gelangen und so noch eine ganze Anzahl anderer Alkaloïde synthetisch darstellen werde. Wenn sich nun auch diese Erwartungen betreffend die in der Natur vorkommenden Basen nicht bewahrheitete, so trugen doch diese Versuche wesentlich dazu bei, die bisherige Definition des Begriffs „Alkaloïd“ zu erweitern. Während man früher unter dieser Bezeichnung nur solche Körper verstand, die bei einem Gehalt an Stickstoff, bei basischem Charakter und ausgesprochener physiologischer Wirkung, nur aus Pflanzen gewonnen wurden, so ist die Alkaloïdchemie, namentlich in der neuesten Zeit, so weit vorgeschritten, dass man Alkaloïde alle diejenigen stickstoffhaltigen Verbindungen nennt, welche bei basischem Charakter ringförmige Bindung ihrer Kohlenstoffatome zeigen. In diesem Sinne ist auch die vorliegende Arbeit, welche das Condensationsprodukt von Isopropylacetaldehyd mit α-Picolin behandelt, als ein alkaloïdartiger Körper anzusehen.

Wie der Begriff „Alkaloïd“ nach mannigfachen Veränderungen zu der erwähnten Anschauung führte, so haben die rastlosen Arbeiten der letzten Jahrzehnte auch dazu Veranlassung gegeben, die Definition des Ausdruckes „Condensation“ bedeutend zu erweitern. Während Berthelot[1]) hierunter die Verdichtung mehrerer gleichartiger Moleküle

[1]) Compt. rend. 54, 515.

zu einem einzigen versteht, unterscheidet Baeyer[1]) bereits wesentlich zwischen wahrer Condensation und Polymerie. Bei ersterer übernimmt der Kohlenstoff die Bindung der zusammengetretenen, gleichartigen Moleküle, wogegen bei letzterer der Sauerstoff oder ein sonstiges anderes Element an Stelle dieses die Moleküle verknüpft. Da indessen nach dieser Definition häufig die ursprüngliche Bedeutung des Begriffs „Condensation" verloren ginge, zumal da, wo verschiedene Moleküle unter Bindung der Kohlenstoffatome zusammentreten, so fand es Ladenburg für gerathen, den Begriff als eine Reaktion zu charakterisiren, bei welcher mehrere gleiche oder chemische ähnliche Moleküle, zuweilen unter Austritt einfacherer Moleküle, wie Wasserstoff, Wasser, Ammoniak etc. sich zu einem neuen Molekül vereinigen.

Von Werth für vorliegende Arbeit ist eine kurze Erläuterung der Condensationen sauerstoffhaltiger Körper, insbesondere der Aldehyde mit Pyridin- und Chinolinbasen, welche eine in α-Stellung befindliche Methylgruppe besitzen.

Diese Arbeiten wurden in neuester Zeit vor allem von Ladenburg und seinen Schülern ausgeführt. Hierbei ergab sich folgendes: Es treten entweder die genannten Agentien unter Aldolcondensation zusammen, indem ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe des Pyridin- resp. Chinolinderivates sich an den Sauerstoff des Aldehyds anlagert, oder es spaltet sich bei dieser Anlagerung sofort Wasser ab, ohne dass es gelingt, ein aldolartiges Zwischenprodukt wahrzunehmen, noch weniger ein solches zu isoliren. Im ersteren Falle gelangt man zu sauerstoffhaltigen, in letzterem zu sauerstofffreien Basen. Diese sauerstoffhaltigen Basen, welche Ladenburg bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Constitution des Tropins entdeckte, wurden von ihm mit dem Namen „Alkine"[2]) belegt, da sie, meist unzersetzt flüchtige Basen, neben den Eigenschaften des Ammoniaks noch die eines Alkohols besitzen,

[1]) Annal. Suppl. 5, 79.

[2]) Ber. 14, 1876, 2126. — Ber. 22, 2583.

d. h. ebenso, wie das Tropin fähig sind, Aether zu bilden. Es verdienen diese Basen um so mehr Interesse, als die grosse Mehrzahl der in den Pflanzen sich vorfindenden Alkaloïde sauerstoffhaltig sind und die bedeutendsten Forscher viele Jahre darauf verwendeten, zu ermitteln, in welcher Verbindung der Sauerstoff in der Base vorhanden sei. Schliesslich ergab die Untersuchung ihrer Spaltungsprodukte, sowie die Art der Einwirkung von Säurechloriden auf diese Körper, dass eine ganze Reihe dieser Alkaloïde einen Theil ihrer Sauerstoffatome in Form von Hydroxyl, Methoxyl oder ähnlichen Gruppen enthalten. Der Sauerstoff war demnach nicht, wie man vorher glaubte, mit beiden Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, wie dies dem Aldehyd- und Ketonsauerstoff entspräche. Unter den Arbeiten auf diesem Gebiete sind besonders die Versuche Ladenburgs hervorzuheben, welchem es nicht allein gelang, in dem Tropin[1]) eine Hydroxyl-, sowie eine Methylgruppe nachzuweisen, sondern auch dessen chemische Constitution auf das Pyridin, resp. ein Derivat desselben zurückzuführen. Nach dieser Erfahrung befasste sich derselbe mit der künstlichen Darstellung sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen, zu welchem Zwecke er, auf in α-Stellung alkylirte Pyridine (meist α-Picolin) verschiedene Aldehyde bei wechselnden Temperaturverhältnissen im geschlossenen Rohr einwirken liess und das erhaltene Produkt mit Natrium und Alkohol reducirte. Das Hauptergebniss dieser Forschung war, wie bereits mitgetheilt, die Synthese des Coniins, wobei indessen das Condensationsprodukt unter Wasserabspaltung entstanden, also sauerstofffrei war. Anderseits wurden aber bei der Einwirkung von α-Picolin auf Formalaldehyd, sowie auf Acetaldehyd aldolartige Produkte erhalten, die als α-Picolylalkin $C_5H_4NCH_2 \cdot CH_2(OH)$ und α-Picolylmethylalkin $C_5H_4 \cdot NCH_2 \cdot CH(OH)CH_3$ bezeichnet worden sind. Diese Verhältnisse veranlassten nun Ladenburg, die Bedingungen zu

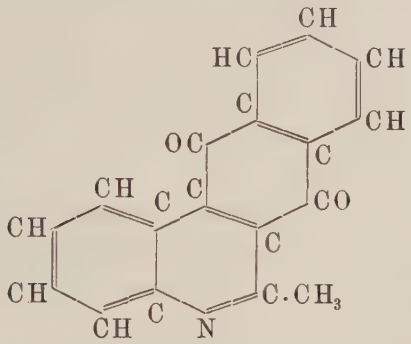
[1]) Ber. 12, 944.

studiren, unter denen in α-Stellung substituirte Pyridin- resp. Chinolinbasen — β- und γ-Substitutionsprodukte liessen keine Einwirkung auf Aldehyde erkennen — mit Aldehyden in der einen oder anderen Weise zusammentreten. Indessen konnte aus mehrjährigen Versuchen Ladenburgs und seiner Schüler nur der Schluss gezogen werden, dass eine bestimmte allgemeine Darstellungsweise zur Erlangung der einen oder anderen Körperklasse nicht aufzufinden sei, wenn auch in einigen Fällen, z. B. bei genanntem Picolylalkin, die Base bei der Destillation mit Kali oder unter erhöhtem Druck, sowie durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure durch Wasserabspaltung in das sauerstofffreie Vinylpyridin[1]) $C_5H_4NC_2H_3$ übergeführt werden konnte. Bei Gelegenheit dieser Arbeiten stellte sich auch die Thatsache heraus, dass die Schwierigkeit der Condensation mit Aldehyden der Fettreihe mit der Zunahme des Aldehyds an Kohlenstoff wachse. Mehrfache Versuche, α-Picolin mit Valeraldehyd zu condensiren, waren erfolglos gewesen, sodass es schien, als seien die Versuchsbedingungen für kohlenstoffreichere Aldehyde anders zu wählen. Indessen gelang es mir doch schliesslich, durch Zusatz von Wasser zu den Agentien und Anwendung hoher Temperatur die gewünschte Base zu erhalten. Bevor ich jedoch näher auf den experimentellen Theil eingehe, sei es mir der leichteren Uebersicht wegen gestattet, die Litteratur über diesen Gegenstand kurz anzuführen.

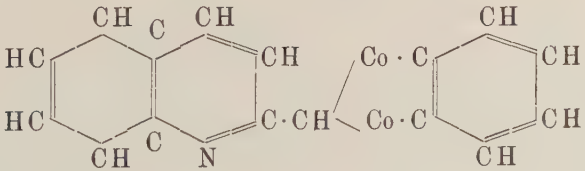
Die erste Condensation dieser Art führten Jacobsen und Reimer[2]) fast gleichzeitig mit Traub[3]) aus, indem sie Phtalsäureanhydrid auf Rohchinolin einwirken liessen. Hierbei resultirte unter Austritt von einem Molekül Wasser ein gelber Farbstoff, Chinophtalon. Derselbe verdankte indessen, wie spätere Untersuchungen ergaben[4]), seine Entstehung nur dem, im rohen Theerchinolin enthaltenen Chinaldin. Die

[1]) Ber. 22, 2585.
[2]) Ber. 16, 513.
[3]) Ber. 16. 297 u. 878.
[4]) Ber. 16, 1082.

Unkenntniss dieser Thatsache veranlasste die Herren zunächst zu der Annahme, es sei die Reaktion in der Weise vor sich gegangen, dass für 2 Wasserstoffatome des Pyridinkerns der Phtalylrest eingetreten sei, sodass der neue Körper folgendermaassen formulirt werden müsse:



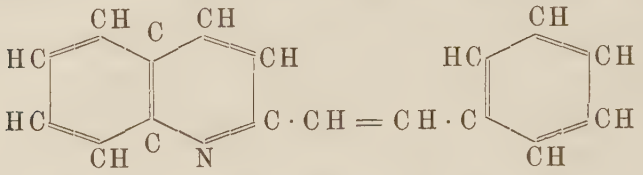
Dieser Irrthum wurde indessen bald beseitigt, als die erst genannten beiden Forscher constatirten, dass die Bildung des Pyrophtalons [1]) aus Phtalsäureanhydrid und Pyridin nur dann vor sich gehe, wenn dem Pyridin noch Picolin beigemischt sei. Diese Thatsache, verbunden mit der Erfahrung, dass das Chinophtalon bei der Oxydation neben einer Pyridincarbonsäure Phtalsäure lieferte — welch' letztere nach der angenommenen Constitutionsformel hätte zerstört werden müssen — legte die Anschauung nahe, es sei der Phtalsäurerest in die Methylgruppe der Seitenkette eingetreten, sodass dem Chinophtalon die Formel zukommt:



In der Folge zeigten nun Jacobsen und Reimer, dass nicht nur die Phtalsäure, sondern auch andere sauerstoff-

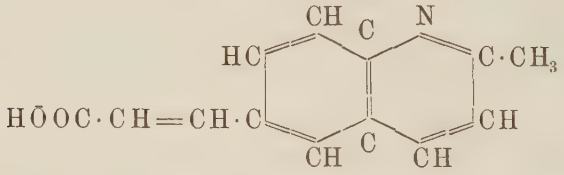
[1]) Ber. 16, 2604.

haltige Körper, zumal Aldehyde, in analoger Weise auf die in α-Stellung alkylirten Pyridine und Chinoline einwirkten. So gewannen dieselben durch Condensation von Chinaldin mit Benzaldehyd das Benzylidenchinaldin[1]), dem sie, der Reaktion der Phtalsäure entsprechend, folgende Formel gaben:



Kurze Zeit darauf fand diese Constitution in den Arbeiten von Wallach und Wüsten[2]) ihre Bestätigung, die denselben Körper erhielten, als sie Milchsäure auf ein Gemenge von Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure einwirken liessen und das Reaktionsprodukt mit Benzaldehyd condensirten. Dieselben zeigten nämlich, dass die so erhaltene Base, in Schwefelkohlenstoff gelöst, ein Molekül Brom addirte[3]), woraus sie die berechtigte Folgerung zogen, es sei hier eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffen vorhanden.

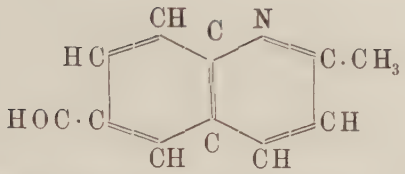
von Miller und Kinkelin[4]) condensirten p-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd und Salzsäure, wobei die p-Chinaldinacrylsäure resultirte:



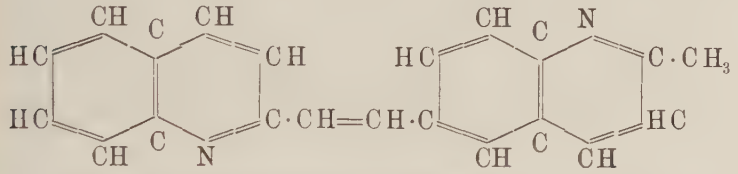
welche durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol unter Umwandlung des Acrylsäurerestes in die Aldehydgruppe in Chinaldinaldehyd übergeht.

---

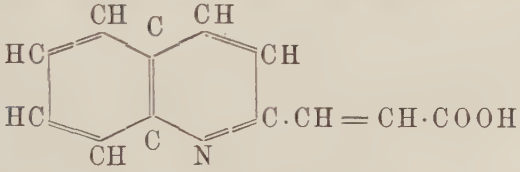
[1]) Ber. 16, 1086 u. 2606.
[2]) Ber. 16, 2003.
[3]) Ber. 16, 2009.
[4]) Ber. 18, 3234.



Dieser Körper liess sich wiederum mit Chinaldin zu einem gelben, schwer löslichen Farbstoff condensiren, dem, analog den bereits beschriebenen Vorgängen, folgende Constitution zukommt:



Im Jahre 1885 studirten von Miller und Spady[1]) die Einwirkung von Chloral auf Chinaldin und erhielten an Stelle des zu erwartenden Trichloräthylidenchinaldins einen, um ein Molekül Wasser reicheren Körper, aus welchem durch Verseifen mit Kaliumcarbonat die Chinolinacrylsäure entstand.

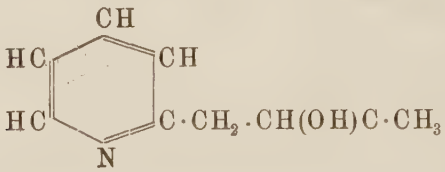


Auch die Analyse dieser Verbindung ergab ein Molekül Wasser mehr, als der vorgeschriebenen Formel entspricht. Alle Versuche, die Anwesenheit dieses Wassers als Krystall- oder Constitutionswasser aufzufinden, scheiterten, da noch bei 140° das Wasser festgehalten wurde, bei weiterem Erhitzen aber Zersetzung der Base erfolgte. Indessen fand doch dieser anormale Umstand durch baldige weitere Arbeiten darin seine Erklärung, dass bei derartigen Condensationsvorgängen durch Anlagerung der beiden Componenten zu-

[1]) Ber. 18, 3402.

nächst ein — wenn auch nicht immer isolirbares — aldolartiges Zwischenprodukt entsteht, aus dem dann durch Abspaltung von Wasser — 2 Wasserstoffe der Methylgruppe mit dem Sauerstoff des Aldehyds — die sauerstofffreie Base resultirt.

Demgemäss erhielten Einhorn und Liebrecht[1]) bei der Einwirkung von Chloral auf α-Picolin ein Additionsprodukt von der Formel:



Dieses Trichlor-α-oxypropylpyridin, welches sich als starke Base erwies, spaltete dann beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Wasser ab und ging in α-Pyridylacrylsäure über:

$$C_5H_4NCH_2 \cdot CH(OH)C \cdot Cl_3 + 4K(OH) = C_5N_4N \cdot CH = CHCOOK + 3KCl + 3H_2O.$$

Ein aldolartiges Condensationsprodukt erhielt auch Brunner[2]), als er Isobutylaldehyd auf Chinaldin einwirken liess; indessen vermochte derselbe nicht durch Wasserabspaltung die sauerstofffreie Base rein zu isoliren.

Andrerseits gelang es wieder Eisele[3]), bei der Einwirkung von Paraldehyd auf Chinaldin ein aldolartiges Zwischenprodukt nur in so weit nachzuweisen, als bei der Destillation des erhaltenen Körpers Wasser auftrat.

Bulach[4]) studirte kurz darauf die Einwirkung von p-Nitrobenzaldehyd auf Chinaldin und konnte sowohl einen aldolartigen Körper, wie auch die ungesättigte Verbindung

---

[1]) Ber. 20, 1592.
[2]) Ber. 20, 2041.
[3]) Ber. 20, 2043.
[4]) Ber. 20, 2046.

isoliren, während Srpeck[1]) bei der Einwirkung von Furfurol auf Chinaldin nur die sauerstofffreie Base zu erhalten vermochte.

Von den in neuester Zeit ausgeführten Condensationsversuchen seien erwähnt die Arbeiten von Merk[2]), Baurath[3]), Bacher[4]), Plath[5]), Schuftan[6]), Klein[7]), Butter[8]), Schuster[9]) und Dubke[10]).

Es sei indessen bemerkt, dass bei diesen Versuchen, soweit Aldehyde der Fettreihe zur Condensation verwandt worden sind, die Kohlenstoffatome derselben die Zahl 4 nicht überschritten.

Vorliegende Arbeit beschreibt nun einen solchen Versuch mit einem 5 Kohlenstoffatome enthaltenden Aldehyd.

Experimenteller Theil.

Darstellung des α-Isobutyläthylenpyridins.

Behufs Darstellung des α-Isobutyläthylenpyridins wurden gleiche Moleküle α-Picolin und Isopropylacetaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink, im Rohr eingeschmolzen, erhitzt. Das zur Verwendung gelangte α-Picolin war von der Chemischen-Fabriks-Aktien-Gesellschaft in Hamburg (Fabrik Erkner) bezogen und wiederholt fraktionirt worden, sodass nur die zwischen 128—132° siedenden Antheile desselben zur Verwendung gelangten. Den Isopropylacetaldehyd hatte ich von

---

[1]) Ber. 20, 2044.
[2]) Ber. 21, 2709.
[3]) Ber. 20, 2719 u. 21, 818.
[4]) Ber. 21, 3071.
[5]) Ber 22, 1057a.
[6]) Inaug.-Diss. Breslau 1890.
[7]) Inaug.-Diss. Breslau 1890.
[8]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[9]) Inaug.-Diss. Breslau 1892.
[10]) Inaug.-Diss. Breslau 1893.

Kahlbaum bezogen und ebenfalls wiederholt der fraktionirten Destillation unterworfen. Das Präparat erwies sich in ziemlich bedeutendem Grade unrein, sodass von 100 Grm. nur etwa 60 Grm. den vorschriftsmässigen Siedepunkt von 92° zeigten. Von der Richtigkeit der nunmehr erhaltenen Probe wurde ich noch dadurch überzeugt, dass das Präparat sich ziemlich leicht zu Aceton oxydiren liess. Die nicht verwendbaren Antheile des Aldehyds erwiesen sich als in geringem Grade optisch aktiv, was durch einen, bei der Darstellung des Aldehyds mittelst Oxydation von Gährungsamylalkohol sich stets bildenden geringen Antheil eines optisch aktiven Alkohols veranlasst wurde. Verschiedene Versuche denselben zu isoliren, erwiesen sich als erfolglos.

Nach der Berechnung wären zur Darstellung der Base 86 Grm. Isopropylacetaldehyd und 93 Grm. α-Picolin erforderlich; indessen haben verschiedene Condensationsversuche mit in α-Stellung alkylirten Pyridin- und Chinolinbasen ergeben, dass die Reaktion bei einem Ueberschuss der Base günstiger verläuft, beziehungsweise bessere Ausbeuten erzielt werden. Es wurden daher zunächst 9 Grm. des Aldehyds mit 12 Grm. α-Picolin bei Gegenwart von Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Zusatz des Chlorzinks liess mich eine leichtere Abspaltung von Wasser und eine leichtere Reaktion der Componenten erwarten, zumal ich ohne denselben erfolglos gearbeitet hatte. Allein auch hier war keine Einwirkung zu merken; daher brachte ich nun die Röhre in den Bombenofen und erhitzte dieselbe 10 Stunden lang auf 150°. Der Röhreninhalt zeigte eine gelbliche Färbung. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült, mit Salzsäure ziemlich stark angesäuert und der etwa nicht in Reaktion getretene Aldehyd wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer, der sich schwach gelb gefärbt hatte, wurde nun abgehoben. Die salzsaure Lösung der event. erhaltenen Base wurde nun schwach alkalisch gemacht und

das überschüssige α-Picolin abdestillirt. Da die sauerstoffreien Basen fast stets mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig sind, so wurde durch die nun stärker alkalisch gemachte Lösung überhitzter Wasserdampf getrieben. Das so erhaltene Destillat war klar und farblos und gab nach Ansäuerung mit Salzsäure, weder auf Zusatz von Platinchlorid und Abdunsten ein Platindoppelsalz, noch mit Pikrinsäure oder Kalium-Quecksilberjodid, noch mit Phosphorwolframsäure etc. Niederschläge. Es war demnach keine Base übergegangen. In der Annahme, dass eine Steigerung der Temperatur doch zum gewünschten Resultate führen würde, erhitzte ich nun ein gleiches Gemenge von α-Picolin mit Isopropylacetaldehyd etwa 10 Stunden auf 190—200°. Der Röhreninhalt war nun zwar bedeutend dunkler gefärbt, indessen ergab das Reaktionsprodukt, in vorher beschriebener Weise behandelt, wiederum die Abwesenheit einer neuen Base.

In ihren Abhandlungen über α-Oxy-Stilbazol[1]) und Anisiliden-Pyridylalkin[2]) bemerken Butter und Schuftan, sie hätten die Erfahrung gemacht, dass man bei Herstellung dieser Basen die Abspaltung von Wasser am besten erziele, wenn man den Röhreninhalt statt wasserentziehender Mittel noch Wasser hinzufüge. Ich wollte daher auch diese Probe nicht unversucht lassen und erhitzte die beiden Componenten, indem ich die halbe Menge des angewendeten Picolins Wasser hinzufügte. Die Temperaturverhältnisse allmählich steigernd, erhielt ich schliesslich bei 190—200° ein dunkelgelb gefärbtes Reaktionsprodukt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein schwacher Druck. Als ich nun den Röhreninhalt in der früher beschriebenen Weise behandelte, gingen bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf einige farblose, ölige Tropfen über, welche auf dem Wasser schwammen. Mit dem Scheidetrichter abgehoben, zeigten die Tropfen neutrale Reaktion. Eine kleine Probe in Alkohol gelöst, gab auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure

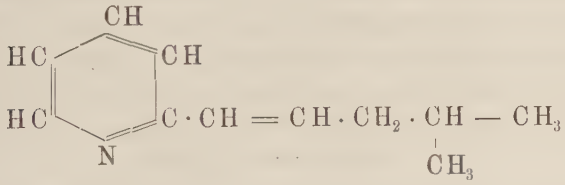
[1]) Inaug.-Diss. 1891.
[2]) Inaug.-Diss. 1890.

sofort einen krystallinischen, gelben Niederschlag, ein Zeichen, dass nun thatsächlich eine neue Base entstanden war. Da indessen die Ausbeute eine so geringe war, versuchte ich dieselbe dadurch zu vergrössern, dass ich die Agentien bei höherer Temperatur unter Wasserzusatz auf einander einwirken liess. Hierbei stellte sich heraus, dass die Reaktion am günstigsten bei zehnstündigem Erhitzen auf eine Temperatur von 290—300° vor sich geht. Es ist indessen zu bemerken, dass bei einer so hohen Temperatur die Röhren sehr leicht springen. Es empfiehlt sich desshalb, die Röhren zunächst einige Stunden bis auf 220° zu erhitzen, sie nach dem Erkalten zu öffnen, um den Gasdruck herauszulassen, dann nach dem Zuschmelzen langsam bis 300° zu erhitzen und sie 10 Stunden lang auf dieser Temperatur zu halten. Oeffnet man dann nach dem Erkalten das Rohr, so zeigt sich ein ziemlich starker Gasdruck. Der Inhalt, welcher jetzt braunschwarz gefärbt und flüssig ist, wurde nun mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült, mit Salzsäure stark angesäuert und der nicht in Reaktion getretene Aldehyd wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abheben desselben machte ich die salzsaure Lösung alkalisch und destillirte das nicht in Reaktion getretene α-Picolin ab, wonach ich durch die rückständige Lösung überhitzten Wasserdampf trieb. Das nunmehrige Destillat, welches ich in einer anderen Vorlage auffing, war trübe und es schieden sich auf der Oberfläche bald Oeltropfen ab. Die Destillation wurde nun so lange fortgesetzt, bis das Destillat klar war, was nach etwa 5 bis 6 Stunden eintrat. Zu einer Probe des Destillates setzte ich nun behufs vollständiger Abscheidung der Base festes Kali, machte jedoch hierbei die Erfahrung, dass der Körper sich infolge dessen zersetzte, was sich an dem nach kurzer Zeit deutlich auftretenden Geruche von Isopropylacetaldehyd zu erkennen gab. Ich schied daher darauf basirend, dass die Base im Wasser fast vollständig unlöslich war, dieselbe durch reichlichen Zusatz von Wasser und längeres Stehenlassen ab. Nachdem ich sie mittelst des Scheidetrichters

abgehoben und über geschmolzenem kohlensaurem Kali einige Tage getrocknet hatte, versuchte ich eine kleine Probe desselben durch Destillation rein zu erhalten, was mir indessen nicht gelang, da hierbei eine theilweise Zersetzung der Substanz eintrat und demnach ein constanter Siedepunkt nicht zu erreichen war. Dagegen ging bei der Destillation im Vacuum bei 18 Millim. Druck die Base bei 123—124° glatt und unzersetzt über. 90 Grm. Isopropylacetaldehyd mit 120 Grm. α-Picolin behandelt, ergaben eine Ausbeute von 20 Grm. Base.

Der so erhaltene Körper stellte eine klare, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und neutraler Reaktion dar, die in heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger, in Wasser fast gar nicht löslich war. Bei längerem Stehen nahm dieselbe allmählich eine rote Färbung an. Die Analyse der Base ergab, dass das Condensationsprodukt unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden war, wodurch in den Seitenketten eine doppelte Bindung der Kohlenstoffe eintreten musste, wie solches auch durch das Verhalten des Körpers gegen Brom seine Bestätigung fand; ein aldolartiges Zwischenprodukt konnte nicht beobachtet werden.

Nach den, im theoretischen Theile vorliegender Arbeit beschriebenen Condensationsvorgängen darf man die Bildung der gewonnenen Base wohl als analog der Entstehung der Phtalone auffassen und für dieselbe nachstehende Constitutionsformel aufstellen:



Den Condensationsvorgang stellt folgende Gleichung dar:

$$C_5H_4N \cdot CH_3 + C_4H_9COH = C_{11}H_{15}N + H_2O.$$

I. 0,1172 Grm. Substanz ergaben 0,3520 Grm. CO_2 und 0,1002 Grm. H_2O.

II. 0,1309 Grm. Substanz ergaben 9,4 Cbcm. N bei 12° und 762 Millim. Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:
C:	81,98%	81,91%
H:	9,31%	9,47%
N:	8,69%	8,54%

Die Base ist in verdünnten Säuren leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch kohlensaures Alkali als farbloses Oel wieder abgeschieden. Aetzkali ist hierbei nicht anwendbar, da, wie bereits bemerkt, die Base hierdurch zersetzt wird. Aus der salzsauren Lösung derselben war weder durch Verdunsten im Vacuum, noch auf dem Wasserbade das krystallisirte Salz zu gewinnen. Ebenso wenig waren mit Goldchlorid oder Sublimatlösung Gold- oder Quecksilberdoppelsalze zu erhalten. Es schieden sich in beiden Fällen auf Zusatz der genannten Salze zur salzsauren Lösung der Base sofort Schmieren aus, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Das Gleiche geschah auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base. Auch brom- und jodwasserstoffsaure Salze waren nicht zu erhalten. Beim Eindunsten der schwefelsauren Lösung der Base erhielt ich nach wochenlangem Stehenlassen im Vacuumexsiccator nur so minimale Mengen eines krystallisirten Salzes, dass eine Analyse desselben absolut unmöglich war. Bei erneuten Versuchen, das schwefelsaure Salz darzustellen, gelang es mir trotz aller Bemühungen nicht, wieder Krystalle zu erhalten. Das einzige krystallisirbare Salz der Base, welches sich zur Analyse eignete, war das Pikrat.

Pikrat.

Versetzt man die Lösung der Base in Alkohol in der Hitze mit einer kaltgesättigten alkoholischen Pikrinsäure-Lösung, so fällt alsbald ein gelber, krystallinischer Nieder-

schlag aus, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne gelbe Blättchen darstellt. Die Substanz schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 132°. Die Analyse derselben ergab, dass zwei Moleküle Base mit einem Molekül Pikrinsäure zusammengetreten waren.

I. 0,1210 Grm. Substanz ergaben 0,2704 Grm. CO_2 und 0,0680 Grm. H_2O.

II. 0,1073 Grm. Substanz ergaben 12 Cbcm. N bei 15° und 754 Millim. Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:
	für $C_{28}H_{33}N_5O_7$.	
C:	60,98%	60,94%
H:	5,99%	6,24%
N:	12,70%	13,03%

Einwirkung von Brom auf α-Isobutyläthylenpyridin.

Die Analyse der Base hatte die Identität derselben mit α-Isobutyläthylenpyridin festgestellt. Es war demnach ein Molekül α-Picolin mit einem Molekül Isopropylacetaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammengetreten. Es musste also, da die Verbindung eine ungesättigte war, analog den im theoretischen Theil beschriebenen sauerstofffreien Basen die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome der Seitenketten durch Addition von Brom gelöst werden können. Baurath[1]), Plath[2]), sowie Limpricht und Schwanert[3]) stellten Dibromide ähnlicher Verbindungen dadurch her, dass sie zur Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom zufügten. Bei diesen Versuchen äusserte sich die Einwirkung des Broms in der Weise, dass sich die Lösung, besonders beim Erwärmen,

---

[1]) Ber. XX. 2719.
[2]) Ber. XXII. 1057a.
[3]) Ann. 145, pag. 336.

ziemlich rasch entfärbte und gleichzeitig ein gelber, krystallinischer Niederschlag entstand, der sich dann leicht umkrystallisiren liess. Schuftan[4]) giebt indessen in seiner Arbeit über Meta-Nitro-α-Stilbazol an, dass diese Körper bei weitem bequemer zu erhalten seien, wenn man berechnete Mengen von Brom in die verdünnte salzsaure Lösung der Base einträgt. Ich verfuhr daher in dieser Weise. Es wurde hierbei jeder einfallende Tropfen von Brom schon in der Kälte und zwar sofort entfärbt und es bildete sich gleichzeitig ein fast weisser Niederschlag. Nachdem ich denselben abfiltrirt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen hatte, löste ich denselben auf dem Wasserbade in Alkohol und setzte der filtrirten Lösung tropfenweise so lange Wasser hinzu, bis die entstehende Trübung nicht mehr verschwand. Nach einiger Zeit schieden sich prachtvolle, reinweisse Nadeln ab, die nach dem Trocknen im Exsiccator bei 94° ohne Zersetzung schmolzen.

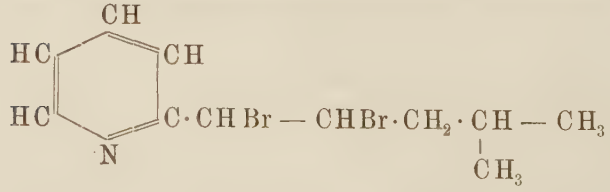
Die Elementaranalyse ergab:

I. für 0,1243 Grm. Substanz 0,1871 Grm. CO_2 und 0,0549 Grm. H_2O.

II. für 0,1194 Grm. Substanz 0,1398 Grm. Ag. Br. = 0,0594 Br.

	Berechnet: für $C_{11}H_{15}NBr_2$	Gefunden:
C:	41,25%	41,11%
H:	4,68%	4,90%
Br:	49,81%	49,74%

Dem Dibromid kommt demnach nachstehende Formel zu



[4]) Ber. 1890 und Inaug.-Diss.

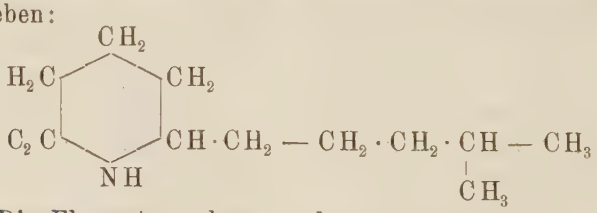
Reduktion des α-Isobutyläthylenpyridins mittelst Natrium und Alkohol.

Darstellung des α-Isobutyläthylpiperidins.

Im theoretischen Theile meiner Arbeit habe ich bemerkt, dass Ladenburg zur Synthese des Coniins dadurch gelangte, dass er durch Reduktion des bei der Einwirkung von Paraldehyd auf α-Picolin gewonnenen α-Allylpyridins die ungesättigte Verbindung durch Anlagerung von 8 Atomen Wasserstoff in das gesättigte Normalpropylpiperidin überführte. In analoger Weise gelang es auch bei späteren Arbeiten, ähnliche durch Condensation unter Wasserabspaltung dargestellte Pyridinbasen in die entsprechenden gesättigten Piperidinverbindungen umzuwandeln. Es lag daher die Hoffnung nahe, dass es auch mir gelingen werde, durch Anlagerung von H sowohl die Doppelbindung in der Seitenkette zu lösen, als auch den Pyridinkern zu reduciren. Es wurde hierbei die Ladenburg'sche Reduktionsmethode mit der Modificirung angewendet, dass ich die erwärmte alkoholische Lösung der Base auf das im Kolben befindliche Natrium goss. Die ganze Operation wurde auf dem Wasserbade ausgeführt und durch ein, auf den Kolben aufgesetztes weites T-Rohr, das ich mit einem Rückflusskühler in Verbindung brachte, fortwährend erwärmter Alkohol nachgegeben, damit dauernd eine kräftige Wasserstoffentwicklung stattfände. Sobald alles Natrium aufgebraucht war, wurde der erkaltete Kolbeninhalt behufs Zerstörung des gebildeten Natriumäthylats mit etwa der gleichen Menge Wasser versetzt und aller Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat, welches intensiv alkalisch reagirte und einen wiederlich aromatischen Geruch zeigte, machte ich stark salzsauer und entfernte wiederum allen Alkohol, um aus der zurückbleibenden salzsauren Lösung die Base durch reichlichen Zusatz von Kalihydrat abzuscheiden. Dieselbe schwamm dann als schwach gelb gefärbtes Oel auf der concentrirten Lauge. Nachdem ich letzteres mittelst des Scheidetrichters

abgehoben und 24 Stunden lang über geschmolzenen kohlensaurem Kali getrocknet hatte, versuchte ich eine kleine Probe desselben bei gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren, machte indessen hierbei die Erfahrung, dass es sich theilweise zersetzte. Daher fractionirte ich die übrige Base im Vacuum. Es ging bei 12 Millim Druck und 38° glatt eine farblose Flüssigkeit über, die einen widerlich aromatischen und gleichzeitig an Piperidinbasen erinnernden Geruch zeigte und stark alkalisch reagirte. Um nun zu constatiren, dass diese Base aus der ungesättigten Pyridinverbindung thatsächlich durch Addition von 8 Wasserstoffatomen entstanden war, also die tertiäre Base in eine secundäre neben Lösung der doppelten Bindung übergegangen war, versuchte ich einerseits die Darstellung einer Nitrosoverbindung, anderseits musste ich mich überzeugen, dass nun kein Halogen mehr addirt werden konnte. Zu erst genanntem Zwecke wurde eine Probe der Base in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kaliumnitrit versetzt und erwärmt. Falls etwa die Lösung nicht mehr sauer reagirte, brachte ich diese Reaktion durch Zusatz von etwas Säure wieder hervor. Nach einigem Stehen schied sich an der Oberfläche ein gelber, öliger Ring ab, der den für Nitrosoverbindungen charakteristischen Geruch zeigte und sich in Aether leicht löste. Ebenso konnte die Lösung der Doppelbindung der Kohlenstoffatome in der Seitenkette leicht daran erkannt werden, dass die Base kein Brom mehr aufnahm.

Demnach wäre derselben folgende Constitutionsformel zu geben:



Die Elementaranalyse ergab:

I. für 0,1130 Grm. Substanz 0,3233 Grm. CO_2 und 0,1384 Grm. H_2O.

II. für 0,2230 Grm. Substanz 16,2 Cbcm. N bei 18° und 752 Millim. Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:
C:	78,11%	77,96%
H:	13,60%	13,63%
N:	8,28%	8,33%

Dass der Körper eine starke Base war, erwies nicht allein die intensiv alkalische Reaktion desselben, sondern auch der Umstand, dass beim Lösen in Salzsäure ziemlich starke Wärmeentwicklung auftrat. Die Base löst sich in Wasser schwer, dagegen leicht in Aether, Chloroform und Alkohol. Sie ist, wie die Zusammensetzung der folgenden Salze erweist, einsäurig.

Salze des α-Isobutyläthylpiperidins.

Salzsaures Salz.

Löst man die Base in verdünnter Salzsäure und dampft behufs Concentration bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, so scheiden sich nach einiger Zeit braungefärbte Nadeln ab, welche nach dem Trocknen auf Thonplatten und Verdunsten der noch anhaftenden Salzsäure über Kalk im Vacuumexsiccator fast weiss werden. Nach wiederholter Umkrystallisation sind die Nädelchen rein weiss und zeigen den constanten Schmelzpunkt 155°.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab für 0,1193 Grm. Substanz 0,2802 Grm. CO_2 und 0,1265 Grm. H_2O. Bei der Chlorbestimmung nach Carius lieferten 0,0955 Grm. Substanz 0,0656 Grm. Chlorsilber = 0,0163 Grm. Cl.

	Berechnet: für $C_{11}H_{23}NHCl$.	Gefunden:
C:	64,23%	64,04%
H:	11,67%	11,73%
Cl:	17,27%	17,06%

Bromwasserstoffsaures Salz.

Dampft man die Lösung der Base in Bromwasserstoffsäure in einem Krystallisirschälchen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein und lässt dann einige Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich braungefärbte Nadeln ab. Bringt man dieselben auf eine Thonplatte, so werden von dieser die Schmieren leicht aufgesaugt. Im Vacuumexsiccator über Kalk getrocknet und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, erscheinen die Nadeln rein weiss und atlasglänzend und zeigen den constanten Schmelzpunkt 121°.

Die Formel des bei 100° getrockneten bromwasserstoffsauren Salzes geht aus folgender Analyse hervor.

I. 0,1123 Grm. Substanz lieferten 0,2165 Grm. CO_2 und 0,1013 Grm. H_2O.

II. Die Brombestimmung nach Carius ergab für 0,1819 Grm. Substanz 0,1351 Grm. AgBr = 0,0574 Grm. Br.

	Berechnet: für $C_{11}H_{23}NHBr$.	Gefunden:
C:	52,84%	52,53%
H:	9,61%	9,97%
Br:	31 54%	31,55%

Jodwasserstoffsaures Salz.

Löst man die Base in wenig concentrirter farbloser Jodwasserstoffsäure und verdunstet den Ueberschuss an letzterer im Vacuumexsiccator, so scheiden sich, ebenso wie bei den bereits angegebenen Salzen, stark braungefärbte Nadeln ab, die, zwischen Fliesspapier abgepresst, eine bedeutend hellere Färbung zeigten. Nach wiederholter Umkrystallisation aus wenig Wasser erhielt ich schliesslich rein weisse Nadeln.

I. 0,1209 Grm. Substanz ergaben 0,1964 Grm. CO_2 und 0,0912 Grm. H_2O.

II. Bei der Jodbestimmung nach Carius lieferten 0,1593 Grm. Substanz 0,1263 Grm. AgJ = 0,0683 Grm. J.

	Berechnet:	Gefunden:
	für $C_{11}H_{23}NHJ$.	
C:	44,44%	44,25%
H:	8,08%	8,35%
J:	42,76%	42,87%

Schwefelsaures Salz.

Behufs Darstellung des schwefelsauren Salzes der Base verfährt man in der Weise, dass man zur Lösung derselben tropfenweise so lange eine sehr stark verdünnte Schwefelsäure setzt, bis die Flüssigkeit genau neutral reagirt. Alsdann dunstet man dieselbe vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein und lässt sie mehrere Tage im Vacuumexsiccator stehen. Es scheiden sich allmählich braune Krystallblättchen aus, die zwischen Fliesspapier abgepresst und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, rein weisse Blättchen darstellen. Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator zeigen dieselben den constanten Schmelzpunkt 67°. Wie aus nachfolgender Analyse sichtbar wird, waren 2 Moleküle der Base mit einem Molekül Schwefelsäure zur Bildung des neutralen Salzes zusammengetreten. Die Wasserbestimmung ergab das Vorhandensein zweier Moleküle Krystallwasser. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Es ist etwas hygroskopisch, weshalb die Abwägung behufs Analyse bei geschlossener Wage und möglichst rasch vor sich gehen muss.

I. 0,1120 Grm. Substanz ergaben 0,2290 Grm. CO_2 und 0,1125 Grm. H_2O.

II. 0,1366 Grm. Substanz ergaben
0,0669 Grm. $BaSO_4 = 0{,}0281\ H_2SO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
	für $(C_{11}H_{23}N)_2H_2SO_4 + 2H_2O$	
C:	55,93%	55,71%
H:	11,02%	11,16%
H_2SO_4:	20,76%	20,57%

Krystallwasserbestimmung:

0,3210 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 110° bis zum constanten Gewicht 0,0243 Grm., was einem Krystallwassergehalt von 2 Molekülen entspricht.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O:	7,63%	7,57%

Golddoppelsalz.

Versetzt man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Goldchlorid und lässt einige Tage im Vacuumexsiccator über Kalk stehen, so scheiden sich in Folge theilweiser Zersetzung zunächst feine Blättchen von metallischem Gold aus. Filtrirt man dieselben ab und lässt die Lösung noch längere Zeit im Exsiccator stehen, so krystallisirt das Golddoppelsalz in prachtvollen gelben Nadeln aus, die wiederholt aus verdünnter Salzsäure unter Abdunsten im Exsiccator umkrystallisirt, schliesslich vollständig analysenrein erhalten wurden. Ein Umkrystallisiren auf dem Wasserbade ist nicht anwendbar, da hierbei in Folge der Erwärmung eine theilweise Zersetzung des Salzes eintritt. Aus demselben Grunde war kein constanter Schmelzpunkt festzustellen.

Die Elementaranalyse ergab:

für 0,1243 Grm. Substanz 0,1177 Grm. CO_2 und 0,0544 Grm. H_2O.

Bei der Goldbestimmung lieferten

0,1131 Grm. Substanz 0,0438 Grm. metallisches Gold.

	Berechnet:	Gefunden:
für	$C_{11}H_{23}N \cdot HCl + AuCl_3$	
C:	25,93%	25,82%
H:	4,71%	4,82%
Au:	38,70%	38,72%

α-Isobutyläthylnitrosopiperidin.

Behufs Darstellung der Nitrosoverbindung des Isobutyläthylpiperidins wurde die Base in verdünnter Salzsäure im Ueberschuss gelöst, eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit hinzugefügt und einige Zeit gekocht. Falls sich durch den Zusatz des Kaliumnitrits die saure Reaktion verlor, wurde dieselbe durch Eintragen von etwas Salzsäure wieder hergestellt. Nach dem Erkalten schied sich nach einigem Stehen ein gelber Ring ab, der den charakteristischen, aromatischen Geruch der Nitrosoverbindungen zeigte. Die gesammte Flüssigkeit wurde nun im Scheidetrichter mit wenig Aether ausgeschüttelt, letzterer dann abgehoben und einige Tage über geschmolzenen kohlensaurem Kali getrocknet. Bei der Destillation im Vacuum ging, nach dem Entfernen des Aethers, die Verbindung bei 11 Millim. Druck bei 40° glatt über.

Die Stickstoffbestimmung ergab

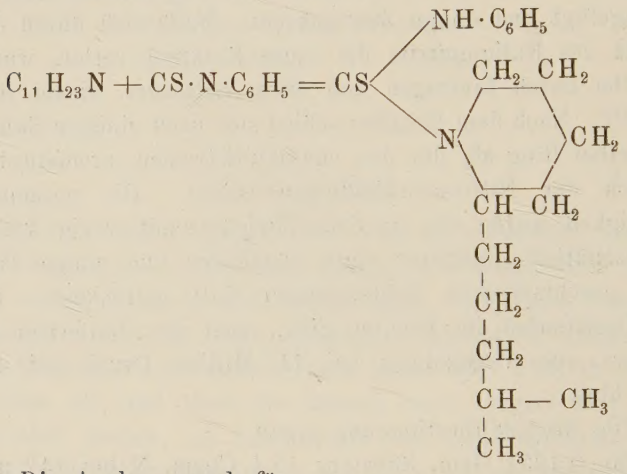
für 0,1251 Grm. Substanz 15,4 Cbcm. N bei 14° und 754 Millim. Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:
	für $C_{11}H_{22}NNO$	
N:	14,14%	14,41%

α-Isobutyläthylpiperidylphenylthioharnstoff.

Setzt man zur reinen reducirten Base die berechnete Menge Phenylsenföl, so erwärmt sich das Gemenge ziemlich stark und bildet einen dicken, zähen Brei. Erhitzt man nun zur Beendigung der Reaktion noch einige Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu einem schwachgelblich gefärbten krystallinischen Kuchen, der in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich ist. In Benzol ist der Körper ziemlich leicht zu lösen Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten heisser Alkohol, aus welchem nach dem Erkalten sich der

Körper in rein weissen, ziemlich grossen Nadeln abscheidet, die bei 158° ohne Zersetzung schmelzen. Die Einwirkung des Phenylsenföls auf die reducirte Base veranschaulicht folgende Gleichung:



Die Analyse ergab für
0,1213 Grm. Substanz 0,3150 Grm. CO_2 und 0,1034 Grm. H_2O.
Bei der Schwefelbestimmung nach Carius lieferten
0,1124 Grm. Substanz 0,0830 Grm. $BaSO_4$ = 0,0114 S.

	Berechnet: für $C_{18}H_{28}N_2S$.	Gefunden:
C:	71,05%	70,81%
H:	9,21%	9,48%
S:	10,52%	10,14%

VITA.

Ich, Oscar Paul Ferdinand Goldschmidt, geboren am 23. April 1867 zu Gotha in Thüringen, evangelischer Confession, genoss in Gotha den Unterricht in den Anfangsgründen. Später, als mein Vater von Gotha nach Breslau versetzt wurde, besuchte ich in Breslau das Gymnasium zu St. Maria Magdalena und dann das Real-Gymnasium zum heiligen Geist. Ich verliess letztere Anstalt Ostern 1890 mit dem Zeugnis der Reife. Darauf widmete ich mich dem Studium der Chemie und Naturwissenschaften an den Universitäten zu Breslau, Berlin, Leipzig und Tübingen und bestand am 13. December 1895 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren: Abel, Ahrens, Dieterici, Freudenthal, Hertzer, Hintze, Hörmann, Ladenburg, Lipps, O. E. Meyer, Milch, Roemer (†), Rüdorff, Schinz.

Allen diesen Herren fühle ich mich zu bestem Dank verpflichtet.